

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-041223

(43)Date of publication of application : 23.02.1987

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

C08G 59/06

(21)Application number : 60-182380

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1985

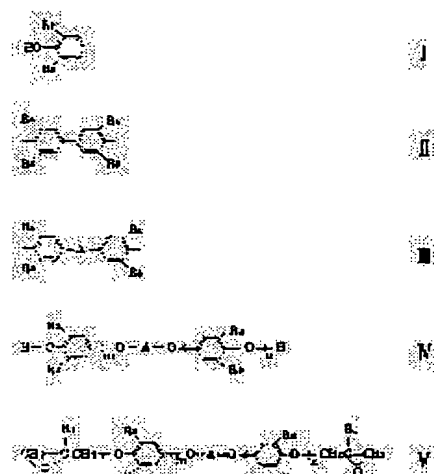
(72)Inventor : SAITO YASUHISA

(54) EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: An epoxy resin having an epoxy group at a molecular terminal and being excellent in low stress, toughness, etc., and suitable as a sealing material or the like obtained by converting the hydroxyl groups of a specified hydroxyl group-terminated compound into halohydrin ether groups and dehydrohalogenating the product.

CONSTITUTION: A phenol of formula I (wherein R₂ and R₃ are each H, a 1W15C alkyl or the like), e.g., 2,6-xylenol, is oxidatively polymerized with a bisphenol or the formula: HO-A-OH (wherein A is a group of formula II or III, R₄ and R₅ are each H, a 1W15C alkyl or the like, X is a 1W10C alkylene, O or the like), e.g., bisphenol A. The obtained hydroxyl group-terminated compound of formula IV (wherein m and n are each 0W100) is reacted with an epihalohydrin to convert the terminal hydroxyl groups into halohydrin ether groups. The product is dehydrohalogenated with an alkali. In this way, a new epoxy resin of formula V (wherein R₁ is H or a 1W5C alkyl) can be obtained.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-41223

⑤ Int. Cl.⁴C 08 G 65/48
59/06

識別記号

庁内整理番号

8016-4J
6561-4J

④ 公開 昭和62年(1987)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

③ 発明の名称 エポキシ樹脂

① 特 願 昭60-182380

② 出 願 昭60(1985)8月19日

⑦ 発 明 者 齊 藤 康 久 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

① 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

② 代 理 人 弁理士 諸 石 光 瀬 外1名

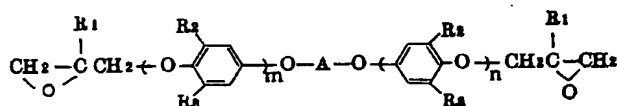
明 細 書

1. 発明の名称

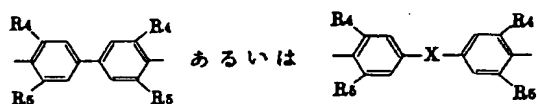
エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

下記の構造式

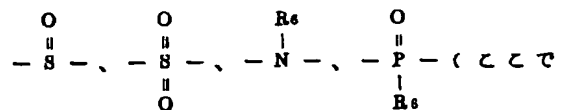


[式中、R₁は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を、R₂、R₃はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を、Aは構造式



(式中、R₄、R₅はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を、Xは炭素数1～10の直鎖上あるいは

は分岐状のアルキレン基、-O-、-S-、



R₆は水素原子、または炭素数1～10のアルキル基を表わす。)を表わす。)で表わされる芳香族二価基を、m、nは少なくともいずれか一方が0でない0～100の整数を表わす。]

で表わされるエポキシ樹脂。

3. 発明の詳細な説明

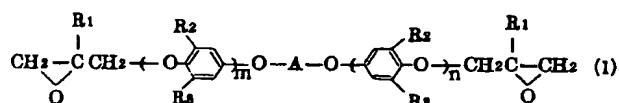
本発明は熱硬化性の新規な樹脂に関するものである。さらに詳しくは分子末端にエポキシ基を有する、新規な熱硬化性樹脂に関するものである。

エポキシ樹脂は、硬化性、耐熱性、機械特性、密着性、接着性等に優れており幅広く用いられている。ところが近年封止材料用途あるいは複合材料用途において、その要求特性が高度化し、従来からの特性に加えて、低応力性あるいは強

靱性が求められている。現在封止材料用途に使用されているエポキシ樹脂は、0-クレゾールノボラックタイプのエポキシであり、一方複合材料用途に使用されているエポキシ樹脂は、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンあるいはトリグリシジルアミノフェノールタイプのエポキシであるが、いずれも低応力性あるいは強靱性が不十分である。

このようなことから本発明者らは、従来のエポキシ樹脂が有している特性を保持し、加えて優れた低応力性及び強靱性を保有するエポキシ樹脂について鋭意検討した結果、下記のエポキシ樹脂が上記の目的を満足することを見出し、本発明を完成した。

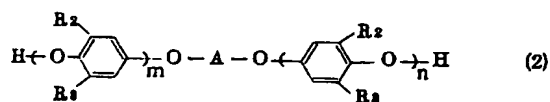
すなわち本発明は下記の構造式(1)



[式中、R₁は水素原子または炭素数1～5の

ものである。

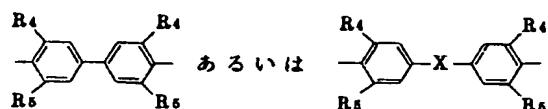
本発明のエポキシ樹脂の製造方法を例示すると、中間体として下記の構造式(2)で表わされる末端水酸基含有化合物を経て、この水酸基をエピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリン、β-メチルエピブromoヒドリン等のエビハロヒドリンを用いてハロヒドリンエーテル化後、アルカリで脱ハロゲン化水素化する方法がある。



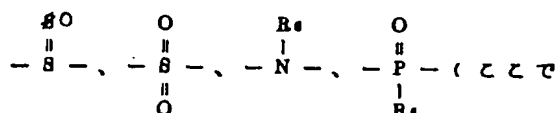
[式中、R₂、R₃、A、m、nについては前述に同じ。]

さらに詳細には、ハロヒドリンエーテル化反応における触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、塩化リチウム、水酸化リチウム、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、ジメチルベンジルア

ルキル基を、R₂、R₃はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン原子を、Aは構造式



(式中、R₄、R₅はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を、Xは炭素数1～10の直鎖上あるいは分岐状のアルキレン基、-O-、-S-



R₆は水素原子、または炭素数1～10のアルキル基を表わす。)を表わす。)で表わされる芳香族二価基を、m、nは少なくともいずれか一方が0でない0～100の整数を表わす。)で表わされるエポキシ樹脂を提供す

ミン等の8級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド等の4級アンモニウム塩、ジエチルスルファイド、ジベンジルスルファイド、チオジグリコール、β-ヒドロキシエチレンスルファイド等のチオエーテル、三フッ化ホウ素などが例示され、これらの1種または2種以上が用いられる。

ハロヒドリンエーテル化反応は好ましくは80乃至180℃の温度で行うことができる。通常は過剰のエビハロヒドリンを用い反応溶媒を兼ねることができるが、必要により他の溶媒を併用することができる。

次いで行なう脱ハロゲン化水素反応で用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン等を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、その使用量は当量以上であればよい。また脱ハロゲン化水素の反応温度については80～180℃が好ましく、反応溶媒については特に制限されるものではない。

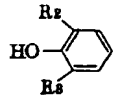
また、グリシジルエーテル化は、ハロヒドリンエーテル化と脱ハロゲン化水素を同時に行わせる方法によって行うこともできる。あるいは、アリルクロライド、アリルブロマイドなどでアリルエーテル化後、過酸化水素、過酢酸などでエポキシ化する方法によっても行うことができる。

ジン、メチルピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ポリ-4-ビニルピリジン、ピペリジン、モルホリン、トリエタノールアミン、n-ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、N, N-ジメチル-n-ヘキシルアミン、N, N-ジメチル-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、(N, N'-ジ-tert-ブチル)エチレンジアミン、2-アミノエタントール、2-メルカプト-1-エタノール、1, 2-ジメルカプト-4-メチルベンゼン等の1種または2種以上が併用されることが一般的であるが、これらに限定されるものではない。

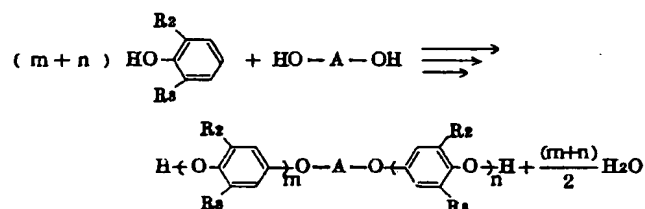
重合において使用される溶媒は特に限定はなく、温度についても限定はないが、特に0～50℃が好ましい。

このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂は、通常のエポキシ硬化剤と併用して低応力性及び強靱性に優れた特性を発揮する。具体的には従来のエポキシと比較して弾性率及び熱膨張係数が小さく、一方で破壊伸び及び破壊エネ

(2)式で表わされる中間体の製造方法について

例示すると、一般式  で表わされる

フェノール類と、HO-A-OH で表わされるビスフェノール類(ここで R2, R3, A は前述に同じ)を酸化重合することによって得られる。



酸化の方法については直接酸素ガスあるいは空気を使用する方法があり、一方で電極酸化の方法もあるが、これらに限定はされない。

酸素ガスあるいは空気を用いて酸化重合する場合の触媒としては、CuCl, CuBr, Cu2SO4, CuCl2, MnCl2, Ag2O 等の1種または2種以上が用いられ、さらに上記触媒に加えて、ピリ

ルギーは大きくなる。また硬化性、耐熱性、密着性、接着性等は従来のエポキシ樹脂と比較して同等以上である。

エポキシ硬化剤について例示すると、ジシアミド、テトラメチルグアニジン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、酸無水物、芳香族アミン、その他脂肪族、脂環族の各種アミン等の1種または2種以上がある。また三フッ化ホウ素等のルイス酸による自己硬化も可能である。

酸無水物について例示すると、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、8, 4-ジカルボキシ-1, 2, 8, 4-テトラヒドロ-1-ナフトレンコハク酸二無水物、1-メチル-8, 4

ージカルボキシー1, 2, 8, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等の1種または2種以上がある。

芳香族アミンについて例示すると、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、8, 8'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、8, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、8, 8'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、8, 8'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、8, 8'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、8, 8'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、8, 8'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、8, 8'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニル、1, 8-ビス(4-アミノ

8, 8-トリメチルインダン、5-アミノ-6-メチル-1-(8'-アミノ-4'-メチルフェニル)-1, 3, 8-トリメチルインダン、7-アミノ-6-メチル-1-(8'-アミノ-4'-メチルフェニル)-1, 8, 3-トリメチルインダン、~~7-アミノ-6-メチル-1-(8'-アミノ-4'-メチルフェニル)-1, 3, 8-トリメチルインダン~~、6-アミノ-5-メチル-1-(4'-アミノ-8'-メチルフェニル)-1, 8, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-7-メチル-1-(4'-アミノ-8'-メチルフェニル)-1, 8, 3-トリメチルインダン等の1種または2種以上がある。

本発明のエポキシ樹脂はその特性を損わない範囲で、分子中に2個以上のエポキシ基を有する通常のエポキシ樹脂との併用が可能である。例をあげればビスフェノールA、ビスフェノールF、ハイドロキノン、レゾルシン、フロログリシン、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒド

フェノキシ)ベンゼン、1, 8-ビス(8-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(8-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、8, 8'-ジカルボキシー-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4-ジアミノアニソール、ビス(8-アミノフェニル)メチルホスフィンオキサイド、8, 8'-ジアミノベンゾフェノン、0-トリイジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-0-クロロアニリン、テトラクロロジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノステルベン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 8-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,

ロキシフェニル)エタン等の二価あるいは8価以上のフェノール類またはテトラブロムビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、フェノール、0-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック系エポキシ樹脂、アニリン、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、8, 8'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、8, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(8-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 8-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 8-ビス(8-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルエ

ンジアミン、2,6-トリエンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1,4-シクロヘキサジビス(メチルアミン)、1,8-シクロヘキサジビス(メチルアミン)、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,8,8-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,8,8-トリメチルインダン等から誘導されるアミン系エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル系化合物、5,5ジメチル・ヒダントイン等から誘導されるヒダントイン系エポキシ樹脂、2,2'-ビス(8,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、2,2'-ビス[4-(2,8-エポキシプロピル)シクロヘキシル]プロパン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、8,4-エポキシシクロヘキシルメチル-8,4-エポキシシクロヘキサニカルボキシレート等の脂環式エポキシ樹脂、その他、トリグリシジルイソ

シアヌレート、2,4,6-トリグリシドキシ-8-トリアジン等の1種または2種以上を挙げることができる。

さらに必要により硬化促進剤として、従来より公知である三級アミン、フェノール化合物、イミダゾール類その他ルイス酸を添加してもよい。

本発明のエポキシ化合物は、必要に応じて増量剤、充填剤、補強剤あるいは顔料などが併用される。たとえばシリカ、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、雲母、バライト、カーボンブラック、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、アルミニウム粉、鉄粉、銅粉、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、アスベスト繊維、等の1種または2種以上が用いられる。成形、積層、接着剤、複合材料等への用途に供せられる。

以下実施例において本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

<中間体の製法>

攪拌装置、温度計、空気導入管のついたフラスコにクロロホルム 112 g、 $\text{CuCl}_2 \cdot 0.276 \text{ g}$ (2.79 ミリモル) 4-ジメチルアミノピリジン 0.498 g (4.08 ミリモル) を加え 25℃ で 15 分間 20 L/hr の空気をバブリングした。その後あらかじめ 201 g のクロロホルムに溶解した 2,6-キシレノール 10.5 g (86.0 ミリモル)、2,2'-ビス-(8,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン 6.15 g (21.6 ミリモル) を添加し、20 L/hr の空気のバブリングを続けながら、25℃ で 8 時間保温した。保温後 20 L/hr の窒素ガスを 10 分間バブリングし、15% 塩酸水溶液 75 g で 2 回洗浄し、5% NaHCO_3 水溶液で中和して、さらに水洗を数回行って後処理を行った。その後 160℃ 2 mmHg を最終条件にしてクロロホルムの留去を行い中間体を得た。

このものは水酸基当量が 427 g/eq VPO

から求めた数平均分子量が 950、融点が約 110℃ であった。

<エポキシ化物の製法>

攪拌装置、温度計、冷却分液装置、滴下漏斗、減圧装置のついたフラスコに上記で得られた中間体 17.1 g (水酸基当り 0.04 当量)、エピクロロヒドリン 185 g (2 モル) を仕込み、60℃ まで昇温して溶解した。その後 150 mmHg まで減圧して、水を共沸で留去しながら、48% 水酸化ナトリウム水溶液 8.67 g (0.044 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下中温度はほぼ 60℃ であり、滴下後 80 分間保温して水留去を終了した。その後最終 140℃、5 mmHg の条件で残存のエピクロロヒドリンを留去し、得られた樹脂物を 198 g のトルエンに溶解して、尹過により生成塩を除去し、さらに水洗により不純物を除去した。その後最終条件 150℃、2 mmHg でトルエン留去を行いエポキシ化物を得た。

このものはエポキシ当量が594 g/eq、
融点が約90℃であった。

実施例 2

<中間体の製法>

実施例1の2,2'-ビス-(8,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを2,2'-ビス-(8,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン25.4 g(208ミリモル)にかえて、他は実施例1と同様の操作を行って、反応及び後処理を行い、クロロホルムを留去した後、テトラヒドロフラン48 gに溶解して水に沈澱した。沈澱後数回水洗を繰り返し、減圧乾燥して中間体を得た。

このものは水酸基当量が780 g/eq、VPOから求めた数平均分子量が1620、融点が約150℃であった。

<エポキシ化物の製法>

上述の中間体の使用量を31.2 g(0.04当量)、残存エピクロロヒドリンの留去温度を160℃、及びトルエンの留去温度を170

℃にかえて、他は実施例1と同様の操作を行ってエポキシ化物を得た。

このものはエポキシ当量が、995 g/eq、融点が約185℃であった。